1次相転移の過程とスケーリング則(秩序化過程における協力と乱れ-その動力学的研究-(第2回),科研費研究会報告)

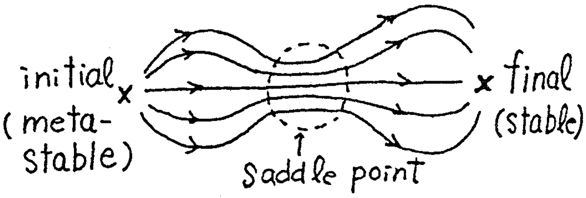
山田, 安定

1次相転移の過程とスケーリング則

阪大基礎工　山田安定

§1. Introduction

1次相転移における秩序の形成過程は，空間的にheterogeneousな過程であるから，これを記述するのは時間・空間に依存する巨視的な秩序パラメーター$\zeta(r,t)$である．熱力学的観点からは，この過程は非線型項をふくむ自由エネルギーの性質と，系に働くランダム力の統計的性質できまる「確率過程」であり，$\zeta(r)$の確率分布関数$P(\zeta(r),t)$についてのFokker-Planck方程式で記述される．$P(\zeta(r),t)$の時間発展は$\zeta(r)$についての関数空間での各瞬間における$P(\zeta,t)$の「流れ」としてとらえるのが有効である．一般に過程の途中での流線は，オ1図に示したように準安定状態であるinitial stateから発して，途中saddle pointを通過し，安定状態であるfinal stateに終る．従って秩序の形成過程は，原理的にはこうしてきまる$P(\zeta,t)$を用いて，



オ１図

$$\langle \zeta(r,t) \rangle = \int \zeta(r) P(\zeta,t)\, \delta\zeta \qquad (1)$$

（$\delta\zeta$は汎関数積分）から求められる．

ところで，個々の過程によらず，このような秩序形成を一般的にとらえる重要な基本的概念として，

(i) スケーリング則

(ii) 臨界発散

がある．(i)は「ある秩序化過程について，任意のふたつの状態をとり，適当に時間・空間の尺度をスケール変換すると，パターンに関して self-similarityがあらわれる」ことを意味し，(ii)は「スケール変換に際して定義される特性時間，特性空間尺度が1次相転移の臨界点で発散的に振舞う」ことを意味している．

ここで，上に述べた「ふたつの状態間の比較」には2種類のことなるカテゴリーがあり，

(I) ひとつの時間発展過程中のことなる時刻におけるパターン間の比較

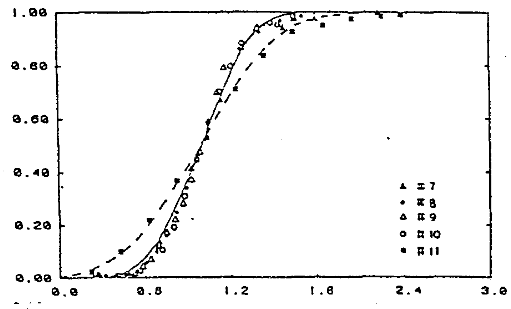
(II) ことなる外部条件下でのふたつの発展過程におけるパターン間の比較

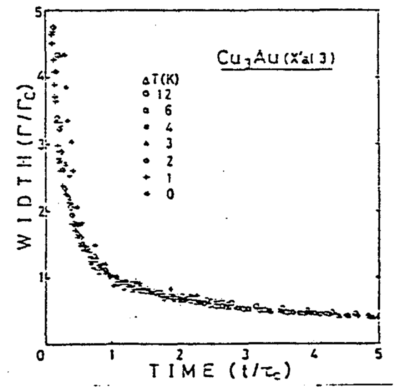
に分けて考える必要があることに注意する．

§2 観測量とスケーリング則

どのような観測量にself-similarityがあらわれるかは必ずしも自明ではなく，パターンのdetailをどこ迄規定するかによって種々のあらわれ方がある．散乱実験を行う立場からは次のような観測量を考えることができる．（オ1表参照）

スケーリング量	観測量	カテゴリー
相転移領域の比体積 $X(t)$	積分強度 $I(t)$	II
平均ドメインサイズ $\bar{d}(t)$	スペクトル巾 $\Gamma(t)$	II
相関関数 $G(r,t)$	散乱スペクトル $S(K,t)$	I, II
ドメインサイズ分布 $D(r,t)$	—	I, II





$X(t)$, $\bar{d}(t)$ についてスケーリング則が成立する例を第2図に示した. (a)は RbI の圧力誘起構造相転移（NaCl型 → CsCl型）に関するスケールされた $I(t)$ 曲線. (b)は合金 Cu_3Au の配置の秩序－無秩序相転移に関するスケールされた $\Gamma(t)$ 曲線を示す.

§3. 特性尺度の存在

スケーリング則の成立つための（少くともひとつの可能な）条件は,

case(I)：各時刻について秩序化を特徴づけるただひとつの巨視的特性空間尺度 $R(t)$ が定義できる.

case(II)：ことなる外部条件下の発展過程について, それぞれ只ひとつづつの特性時間 τ_0, 特性空間尺度 ξ_0 が定義できる.

ことであると思われる. case(II)について具体的なモデルによってこれを示す.

最も簡単な1次相転移のモデルとして, 次のような核生成－成長モデル（droplet model）を採用する.

(i) 安定相の核は空間的にランダムに生成される. 核生成率 γ は外部条件にのみ依存し時間によらない.

(ii) 生成核は球状とし, 一旦生じた核は界面が一定の速度 v で球状に生長する. v は外部条件にのみ依存し, 時間によらない.

この仮定が成立つとすると, 単なる次元解析からただちに次の特性時間, 特性長さが必然的に導かれる：

$$\tau_0 = (\gamma v^d)^{1/d+1}, \qquad \xi_0 = (v/\gamma)^{1/d+1} \qquad (2)$$

d：系の次元

もともと系を特徴づけるパラメーターはふたつであり．これから導かれる時間．空間的特性量は τ_0．ξ_0 以外にはあり得ないから．次元解析的考慮から $X(t)$，$\bar{d}(t)$，$G(r,t)$ などのすべての物理量は，$\tau = t/\tau_0$，　$\xi = r/\xi_0$ のみを変数とする universal な形を持つ筈である．

実際，$X(t)$，$\bar{d}(t)$ は（3次元系で）それぞれ上にのべたスケーリングによって次の universal form で表現できることが示せる．

$$X(\tau) = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{3}\tau^4\right] \tag{3}$$

$$\bar{d}(\tau)/\xi_0 = \left[\,X(\tau)\Big/\int_0^\tau \exp\left(-\frac{\pi}{3}\tau'^4\right)d\tau'\right]^{1/3} \tag{4}$$

オ2図(a)の実線のカーブは，式(3)をプロットしたものである．

以上では便宜的にモデルによって考察したが，もとの Fokker-Planck 方程式から出発しても何らかの手順で巨視的特性量をそれぞれひとつづつ抽出できるならば，スケーリング則が保証されていると考えることができよう．たとえばオ1図で確率の flow が起る saddle point がただひとつならば，この saddle をこえる緩和時間と，saddle における空間的パターンを特徴づける長さ（critical droplet size）が，それぞれ特性時間．特性長さに対応すると考えるのは合理的である．

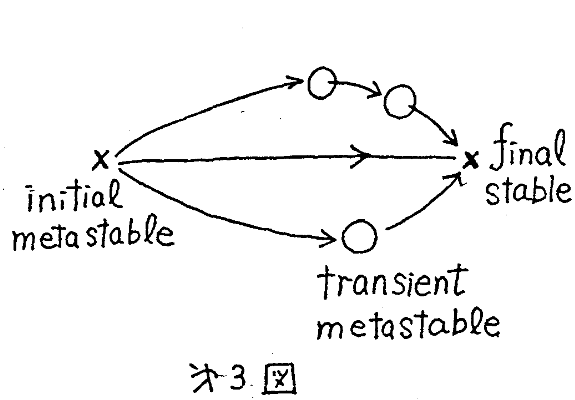
§4.　C－IC相転移過程とスケーリング則のやぶれ

上の考察から．逆にもしあきらかに秩序の発展過程に，複数の特性時間．長さが付随していると考えられる時は，スケーリング則はやぶれる筈である．整合－不整合相転移は，このような事がおこる最も極端な場合であると考えられる．

C－IC相転移過程は，秩序変数を $\eta(r,t) = \eta_0 e^{i\phi(x,t)}$ として位相のみを変数とした時，位相ソリトンの生成，配列の過程と考えることが出来る．ところで臨界点近傍では平衡状態でのソリトンの分布が見かけ上ランダムになり，いわゆるカオス状態として特徴づけられることが知られている．この状態をエネルギー的な側面から見ると，基底状態と殆んど縮退した無限に多くの準安定状態をもっているといってもよい．

そこで整合相からこのような性格をもつ臨界点ぎりぎりの不整合相への転移過程を考え，オ1図と同様に $P(\phi(x),t)$ の流れを関数空間でスケッチすれば，オ3図のように多くの分岐した，特に途中で'たまり場'を経過するような flow line が描けるであろう．'たまり場'は transient な準安定状態を意味する．

この時はそれぞれの flow line について異る特性量がきまる筈であるから．この相転移過程は，決して単一の τ_0，ξ_0 で特徴づけることはできず，従ってスケーリング則は全く成立しないと考えられる．



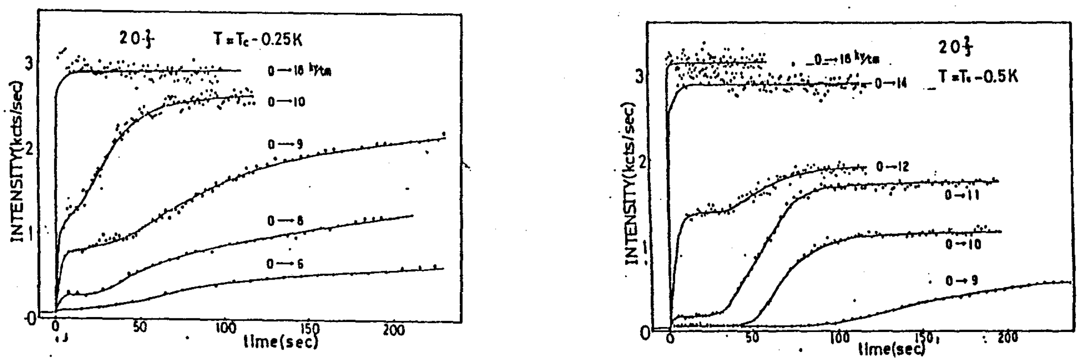
オ3図

オ4図は RbLiSO4 の電気分極の秩序に関する電場誘起C－IC相転移過程について．

X(t) を電場をかえてプロットしたものである. 転移過程はあたかも2段階のステップを経て発展するようであり, transient metastable state の存在を暗示している. しかも initial → transient, transient → final への緩和時間は, Eに対して独立にかわるから, あきらかに単純なスケーリングは不可能であることがわかる.

§6. まとめ

1次相転移の秩序形成過程を, 秩序変数の確率分布の流れとしてとらえる立場から議論し, 秩序形成のパターンについてスケーリング則が成立つ根拠を分析した. これをもとにスケーリング則が破れる場合を推測し, これを実験的に示した。



第4図